

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-207888

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl.

B32B 27/30

B01D 39/16

B32B 5/32

B32B 27/32

H01M 2/16

(21)Application number : 10-010728

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 22.01.1998

(72)Inventor : SHIMATANI SHUNICHI

## (54) COMPOSITE POROUS BODY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composite porous body, which has high strength and an SD function, and prevents complete melting after the SD operation by laminating a polyolefin porous film on at least one side of a fluororesin porous film through an adherent porous layer having a lower melting point than that of the polyolefin porous film.

**SOLUTION:** A composite porous body is a laminated body composed by laminating a polyolefin porous film on at least one side of a fluororesin porous film through a special adherent porous layer. A tetrafluoroethylene resin is more preferable for material for forming the fluororesin porous film. In a method of making porous film, stretching, solvent medium extracting, rolling of a nonwoven fabric, or the like is preferable. A maximum pore diameter of the fluororesin porous film is more preferably 0.1-3.0  $\mu\text{m}$ , and a void ratio is more preferably 20-90%. The adherent porous layer having a melting point lower than that of the polyolefin porous film is used for the special adherent porous layer.

(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-207888

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int. CL <sup>4</sup>	識別記号	F I	
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	D
B 0 1 D 39/16		B 0 1 D 39/16	E
B 3 2 B 5/32		B 3 2 B 5/32	
27/32		27/32	C
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-10728

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月22日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下藤根1丁目1番2号

(72) 発明者 島谷 俊一

大阪府茨木市下藤根1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西藤 征彦

(54) 【発明の名称】 複合多孔質体

(57) 【要約】

【課題】 高強度であって、例えば、シャットダウン機能に加えて、シャットダウン動作後の完全溶融の生じない安全性の高い、すなわち、耐熱性に優れた複合多孔質体を提供する。

【解決手段】 フッ素樹脂系多孔質膜の少なくとも片面に、下記の接着性多孔質層 (A) を介してポリオレフィン系多孔質膜が積層された複合多孔質体である。(A) 上記ポリオレフィン系多孔質膜よりも低融点からなる材料により形成されてなる接着性多孔質層。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素樹脂系多孔質膜の少なくとも片面に、下記の接着性多孔質層（A）を介してポリオレフィン系多孔質膜が層着されてなることを特徴とする複合多孔質体。（A）上記ポリオレフィン系多孔質膜よりも低融点からなる材料により形成されてなる接着性多孔質層。

【請求項2】 複合多孔質体全体が、フッ素系界面活性剤により親水処理されてなる請求項1記載の複合多孔質体。

【請求項3】 上記フッ素樹脂系多孔質膜が、ポリオレフィン系樹脂もしくはポリオレフィン系ワックスを用いて上記多孔質膜表面もしくは細孔壁面を被覆処理している請求項1または2記載の複合多孔質体。

【請求項4】 上記ポリオレフィン系多孔質膜が、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、超高分子量ポリエチレン樹脂および高密度ポリエチレン樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一つのポリマーにより形成されたものである請求項1～3のいずれか一項に記載の複合多孔質体。

【請求項5】 上記接着性多孔質層（A）が、熱可塑性エラストマー、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、超高分子量ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂および低密度ポリエチレン樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一つのポリマーにより形成されたものである請求項1～4のいずれか一項に記載の複合多孔質体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高強度であり、かつ小さな孔径を有し、さらには高耐熱性を備えた電池用セパレーター、濾過用フィルター等に達した複合多孔質体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、電池用セパレーター、濾過フィルター等には、多孔質体あるいは薄いシート状の多孔質膜、織布、不織布、紙等が用いられてきた。これら用途の要求が高度化するに連れ、上記多孔質体に対してはより高い強度と、小さな孔径と高い透過性等が求められるようになってきている。また、特に近年その進展が目まじしい電池分野においては、様々なタイプの電池が実用化されている。このような電池において、外部短絡や正・負極の短絡および過電流により異常電流が流れた場合、これに伴い発熱して電池温度が著しく上昇し、この電池を組込んだ機器自身に熱的ダメージを与える恐れが生じる。したがって、上記異常電流により電池が発熱した場合に、電池に内蔵されているセパレーター（正極活性物質と負極活性物質とを隔てる作用を有する）が溶融、圧縮あるいは収縮等によりその多孔質構造を開塞し、電池反応を停止させ、更なる異常な発熱、ひ

いては発火等に至る危険を防止するシャットダウン（以下「SD」という）特性が求められている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記SD機能のみでは不十分であり、例えば、蓄電用の大型電池や、電気自動車用の電池においては、さらに上記状況下での上昇温度も高く、SD機能の他に、高温での溶融による電極間の接触を防止するために、耐熱性も必要となる。さらには、電池組み立て時におけるセパレーターと電極との巻き込みの際の電極の凹凸に起因したセパレーターの裂け等も、安全性に影響を与える。このため、セパレーター自身に対して高い耐突き刺強度が要求される。

【0004】 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、高強度であって、例えば、SD機能に加えて、SD動作後の完全溶融の生じない安全性の高い、すなわち、耐熱性に優れた複合多孔質体の提供をその目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明の複合多孔質体は、フッ素樹脂系多孔質膜の少なくとも片面に、下記の接着性多孔質層（A）を介してポリオレフィン系多孔質膜が層着されてなるという構成をとる。（A）上記ポリオレフィン系多孔質膜よりも低融点からなる材料により形成されてなる接着性多孔質層。

【0006】 すなわち、本発明者らは、強度的に優れるとともに、耐熱性にも優れた複合多孔質体を得るために一連の研究を重ねた。その結果、フッ素樹脂系多孔質膜の少なくとも片面に、上記特定の接着性多孔質層（A）を介してポリオレフィン系多孔質膜が層着された複合多孔質体を用いると、例えば、短絡時の熱衝撃により多孔質構造が破壊されることなく所望の特性を有した複合多孔質体を得られるとともに、所期の目的が達成され、耐熱性および耐突き刺強度のような強度にも優れたものが得られることを見出し本発明に到達した。

【0007】 また、この複合多孔質体をフッ素系界面活性剤で親水処理し、電池用セパレーターとして使用した場合、電解液との濡れ性が良好となり好ましい。

【0008】 さらに、上記フッ素樹脂系多孔質膜を、ポリオレフィン系樹脂もしくはポリオレフィン系ワックスを用いて上記多孔質膜表面もしくは細孔壁面を被覆処理した場合、親水処理がなされるだけでなく、この処理済みのフッ素樹脂系多孔質膜とポリオレフィン系多孔質膜とを熱融着させることが可能であれば、フッ素樹脂系多孔質膜表面に被覆し付着した層が接着層となり、いわゆる、親水処理と接着性多孔質層の形成を同時に行うこととなり、製造工程の短縮化が図られる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 つぎに、本発明の実施の形態を詳

しく説明する。

【0010】本発明の複合多孔質体は、フッ素樹脂系多孔質膜の少なくとも片面に、特殊な接着性多孔質層を介してポリオレフィン系多孔質膜が積層された積層体である。

【0011】上記フッ素樹脂系多孔質膜の形成材料としては、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、四フッ化エチレン樹脂およびこれらの共重合体、六フッ化エチレンプロピレン樹脂等があげられる。なかでも、四フッ化エチレン樹脂を用いることがより好ましい。

【0012】上記形成材料を用いての多孔質化の方法としては、特に限定するものではなく、延伸による方法、溶媒抽出による方法、樹脂不織布の圧延による方法等があげられ適宜に採用する。

【0013】さらに、上記フッ素樹脂系多孔質膜の孔径および空孔率は、電池用セパレーターとして用いた場合、電解液の拡散の妨げにならない程度であれば特に限定するものではないが、目安としては最大孔径が0.05~10.0  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは0.1~3.0  $\mu\text{m}$ である。また、空孔率は、10~95%が好ましく、より好ましくは20~90%である。すなわち、上記空孔率が高過ぎると、本発明の複合積層体の製造時におけるハンドリングに支障をきたすおそれがあるからである。

【0014】つぎに、上記フッ素樹脂系多孔質膜の少なくとも片面に、特定の接着性多孔質層を介して積層されるポリオレフィン系多孔質膜について述べる。上記ポリオレフィン系多孔質膜の形成材料としては、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、超高分子量ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂等の樹脂単独もしくはこれらの混合体とされる。なかでも、針突き刺強度を考慮した場合、ポリプロピレン樹脂、超高分子量ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂を用いることが好ましく、上記超高分子量ポリエチレン樹脂では結度平均分子重50万以上のものが好ましい。

【0015】上記形成材料を用いての多孔質化の方法としては、特に限定するものではなく、延伸による方法、溶媒抽出による方法、樹脂不織布の圧延による方法等があげられ適宜に採用する。

【0016】さらに、上記ポリオレフィン系多孔質膜の孔径は、最大孔径が0.01~5.0  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは0.01~0.5  $\mu\text{m}$ である。すなわち、電池用セパレーターとして用いた場合、最大孔径が0.01  $\mu\text{m}$ 未満では、電解液の拡散が不充分となる傾向がみられ、内部抵抗が高くなるおそれがある。また、最大孔径が0.5  $\mu\text{m}$ を超えると、例えば、リチウム電池用セパレーターとしての使用の際、電極からのリチウムデンドライト（電池反応時に発生成長するリチウムの針状結晶）を抑えることができず、短絡を生じるお

それがあるからである。また、空孔率は、10~80%が好ましく、より好ましくは20~65%である。すなわち、上記空孔率があり高過ぎると、機械的強度が問題となり、逆に低過ぎると、電解液の拡散が不充分となる傾向がみられ、内部抵抗が高くなるおそれがあるからである。

【0017】そして、本発明の複合多孔質体は、上記フッ素樹脂系多孔質膜の少なくとも片面に、特定の接着性多孔質層を介してポリオレフィン系多孔質膜が積層されたものであり、上記特定の接着性多孔質層としては、上記ポリオレフィン系多孔質膜の融点よりも低い融点を有するものが用いられる。これは、本発明の複合多孔質体の製造に際して、フッ素樹脂系多孔質膜の少なくとも片面に、特定の接着性多孔質層を介してポリオレフィン系多孔質膜を熱融着により貼り合わせる場合、この熱融着により、ポリオレフィン系多孔質膜の構造が破壊されるのを防止するためである。より好ましくは、接着性多孔質膜の融点がポリオレフィン系多孔質膜の融点より、少なくとも3℃低いことである。このような特定の接着性多孔質層の形成材料としては、熱可塑性エラストマー、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、超高分子量ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、低密度ポリエチレン樹脂等があげられる。これらは単独もしくは2種以上の混合系で用いられる。

【0018】さらに、上記接着性多孔質層における孔径は、特に限定するものではないが、上記ポリオレフィン系多孔質膜と同等、もしくはそれよりも孔径および気孔率が大きい方が好ましい。具体的には、上記接着性多孔質膜の孔径は、最大孔径が0.01~100  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは0.1~20  $\mu\text{m}$ である。すなわち、接着性多孔質層の孔径がポリオレフィン系多孔質膜の孔径よりも小さいと、複合多孔質体の電気抵抗が大きくなるという問題が生じるおそれがある。また、気孔率は、30~95%が好ましく、より好ましくは40~90%である。

【0019】本発明の複合多孔質体は、例えば、つぎのようにして製造することができる。すなわち、フッ素樹脂系多孔質膜の少なくとも片面に、上記接着性多孔質層を介してポリオレフィン系多孔質膜を貼り合わせる。このようにして複合多孔質体を製造することができる。上記ポリオレフィン系多孔質膜を貼り合わせる方法としては、例えば、熱融着による方法が好ましい。上記熱融着条件としては、上記接着性多孔質層がメルトダウンしない温度に設定するとともに、接着性多孔質膜の細孔が目詰まりしない程度の圧力に設定する。

【0020】このようにして得られる複合多孔質体における、ポリオレフィン系多孔質膜の配置は、フッ素樹脂系多孔質膜の片面のみでもよいが、電池用セパレーターとして用いる場合、例えば、電極から析出する金属リチウムとフッ素樹脂が反応して炭化するというおそれがあること

を考慮すると、フッ素樹脂系多孔質膜の両面に、それぞれ接着性多孔質層を介してポリオレフィン系多孔質膜が積層された5層構造の複合多孔質体为好ましい。

【0021】なお、本発明の複合多孔質体の作製の際に、ポリオレフィン系多孔質膜と接着性多孔質層は、それぞれ別々に作製した後、前述の製造に供してもよいが、ポリオレフィン系多孔質膜の製造時に、ポリオレフィン系多孔質膜と接着性多孔質層の両者を一体的に作製してもよい。例えば、延伸法にてポリオレフィン系多孔質膜を作製する際に、予め延伸工程に供する前に、ポリオレフィン系多孔質膜形成用フィルムと接着性多孔質層形成用フィルムを共押出して原反を作製し、ついでこの原反を延伸工程に供して開孔させ2層構造の多孔質膜（ポリオレフィン系多孔質膜と接着性多孔質膜）を作製することができる。

【0022】このようにして得られる複合多孔質体は、特に電池用セパレーターとして用いる場合、濡れ性、すなわち電解液に濡れることが必要であり、このための処理として親水処理が施される。上記親水処理としては、フッ素系界面活性剤を用いて処理することが好ましく、例えば、通常の脂肪族の高級アルコール系界面活性剤やスルホン系界面活性剤を用いての処理では親水性の経時変化に問題があり、親水性の低下が生じるため好ましくない。

【0023】上記フッ素系界面活性剤としては、炭素数10～25のパーフルオロアルキル系の界面活性剤が好ましく、親水部はスルホン酸系およびその塩類、カルボン酸系およびその塩類、四级アンモニウム塩、エチレンオキシド付加物、アルコール系、スルホンアミド系が好適に用いられる。より具体的には、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキル第四級アンモニウム塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルオリゴマー等があげられる。

【0024】上記フッ素系界面活性剤を用いての親水処理は、例えば、フッ素系界面活性剤の水溶液を調整し、もしくはこれら有機溶剤に溶かして、この溶液に上記複合多孔質体を浸漬した後乾燥させて行われる。あるいは、上記フッ素樹脂系多孔質膜のみを上記と同様の方法で親水処理し、この処理済みのフッ素樹脂系多孔質膜を用いて先に述べた製造工程に供することもできる。上記親水処理により、複合多孔質体あるいはフッ素樹脂系多孔質膜の細孔表面に上記フッ素系界面活性剤からなる被覆層が形成され、親電解液化された多孔質膜が容易に得られる。ここで、上記細孔表面とは、多孔を構成する繊維表面という意味であって、上記被覆層は少なくともこの細孔表面、すなわち、上記多孔質体あるいは上記多孔質膜の厚み方向の内部に形成されていればよく、さらに上記多孔質体表面あるいは多孔質膜表面に被覆層が形成されていてもよい。

【0025】なお、電池用セパレーターとして複合多孔質体を用いる際の、電解液としてプロピレンカーボネートやエチルカーボネートに代表される有機系電解液を用いる場合は、上記のようにフッ素系界面活性剤の使用以外に、ポリオレフィン系樹脂やワックス等を用いて、上記フッ素樹脂系多孔質膜表面もしくはその多孔質膜の細孔壁面を被覆処理してもよい。このような被覆処理としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂やワックスを、キシレン、デカリン等の溶剤に溶解して、これをフッ素樹脂系多孔質膜に塗布する、あるいは含浸させて多孔質膜の内部まで処理する方法があげられる。この際、処理済みのフッ素樹脂系多孔質膜とポリオレフィン系多孔質膜とを熱融着させることが可能であれば、フッ素樹脂系多孔質膜表面に付着した被覆層が接着層となり、いわゆる、親水処理と接着性多孔質層の形成を同時に行うこととなり、製造工程の短縮化が図られる。

【0026】本発明の複合多孔質体を電池用セパレーターとして用いる電池としては、例えば、酸化銀電池、リチウムイオン二次電池等があげられる。

【0027】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0028】なお、下記で示される物性値のうち、最大孔径、空孔率および厚みはつぎのようにして測定された値である。

【0029】〔最大孔径〕JIS K 3832に規定された方法に準拠して測定した。

【0030】〔空孔率〕各使用材料の密度、複合体の場合は坪量の変化から各々の含有率を求め、そこから算出された平均値をその材料の密度と、多孔質体を5枚重ねて直径4.5mmに打ち抜き、その重量、平均厚みとから算出した。

【0031】〔厚み〕最小目盛1/1000mmの尾崎製作所製のダイヤルゲージG-6を用いて測定した。

【0032】

〔実施例1〕ポリオレフィン系多孔質膜として、厚み10 $\mu$ m、最大孔径0.3 $\mu$ m、空孔率4.5%のポリプロピレン延伸膜を用い、また、フッ素樹脂系多孔質膜として、日東電工社製のNTF-1033（厚み15 $\mu$ m、空孔率90%、孔径3.0 $\mu$ m）を用いた。そして、上記フッ素樹脂系多孔質膜は、予め、界面活性剤としてパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物の1重量%水溶液（10重量%のエタノール含有）に30秒間浸漬した後、90℃で乾燥させることにより親水処理を行った。一方、接着性多孔質層形成材料として、高密度ポリエチレン（PE）とポリプロピレン（PP）の混合物（混合重量比：PP/PE=1/9）の押出フィルムを延伸により作製した多孔質体（厚み7 $\mu$ m、空孔率50%、最大孔径3 $\mu$ m）を用いた。つぎに、上記親水処理したフッ素樹脂系多孔質膜の両面に上記接着性多孔質膜となる多孔質体をそれぞれ配置し、さらに上記多孔質体

の表面にそれぞれ上記ポリオレフィン系多孔質膜を配置して、125℃の熱ロールに接触させることにより5層構造の複合多孔質体を作製した。

#### 【0033】

【実施例2】ポリオレフィン系多孔質膜として、つぎに示す工程にしたがって製造された多孔質膜を用いた。すなわち、粘度平均分子量200万の超高分子量ポリエチレン10重量部（以下「部」と略す）と高密度ポリエチレン5部をデカリン85部と混合した後、攪拌しつつ25℃から140℃まで昇温し、さらに140℃で1時間攪拌を続け均一な溶液を調製した。ついで、この溶液を温度140℃の圧延ロールで延ばしながら厚み100μmのシート状に成形し、続いて30℃のメタノール槽に浸漬してデカリンを抽出した後、温度70℃の熱ロールに接触させて溶媒を乾燥させることによりポリオレフィン系多孔質膜を作製した。得られたポリオレフィン系多孔質膜は、厚み200μm、気孔率52%、最大孔径0.5μmであった。

【0034】上記のようにして得られたポリオレフィン系多孔質膜を用いた以外は、上記実施例1と同様にして複合多孔質体を作製した。

#### 【0035】

【実施例3】上記実施例1で用いたフッ素樹脂系多孔質膜を、60℃に保温したハイワックス4202E（三井石油化学社製、分子量4000）をキシレンに2重量%溶解した処理液に10秒間浸漬した後、90℃の条件下で乾燥させ親水処理を行った。このようにして親水処理したフッ素樹脂系多孔質膜を用いるとともに、接着性多孔質膜形成材料となる多孔質体を用いなかった。それ以外は、上記実施例1と同様にして複合多孔質体を作製した。

#### 【0036】

【実施例4】接着性多孔質膜形成材料として、ステレン-ブタジエン-ステレン樹脂である熱可塑性エラストマーを用い、実施例1で用いたポリプロピレン多孔質膜と接着性多孔質膜との一体成形物を作製した。すなわち、ステレン-ブタジエン-ステレン樹脂（日本合成ゴム社製）の0.5重量%のトルエン溶液を、ポリプロピレン多孔質膜の片面に塗布して溶媒のトルエンを60℃の熱ロールに接触させて乾燥させることにより、ポリプロピレン多孔質膜の片面に接着性多孔質膜が形成された一体成形物を作製した。なお、ポリプロピレン多孔質膜に熱可塑性エラストマー0.5重量%のトルエン溶液を塗布する前後の透気度を測定したところ、ほとんど変化はみられなかった。そして、上記一体成形物を用いて上記実施例1と同様にして複合多孔質体を作製した。

#### 【0037】

【実施例5】ポリプロピレンと、高密度ポリエチレン（PE）とポリプロピレン（PP）の混合物（混合重量比：PP/PE=1/9）を2層押出することにより、

それぞれ厚み10μmの2層構造からなるフィルムを成形した後、これを延伸して多孔質化することにより、ポリオレフィン系多孔質膜と接着性多孔質膜の2層構造の積層体を得た。この積層体は、厚み18μm、気孔率44%、最大孔径1.0μmであった。この積層体と、上記実施例1で用いた親水処理されたフッ素樹脂系多孔質膜とを、このフッ素樹脂系多孔質膜の両面にそれぞれ積層体のポリオレフィン系多孔質膜が対峙するよう積層体を配置し積層した。ついで、125℃の熱ロールに接触させることにより複合多孔質体を作製した。

#### 【0038】

【実施例6】上記実施例5で用いたポリオレフィン系多孔質膜と接着性多孔質膜の2層構造の積層体と、上記実施例3の処理方法で親水処理されたフッ素樹脂系多孔質膜を用い、このフッ素樹脂系多孔質膜の両面にポリオレフィン系多孔質膜を配置し積層して、125℃の熱ロールに接触させることにより複合多孔質体を作製した。

#### 【0039】

【比較例1】上記実施例1で用いたポリオレフィン系多孔質膜と接着性多孔質膜形成材料を用い、ポリオレフィン系多孔質膜/接着性多孔質膜/ポリオレフィン系多孔質膜の順で重ね合わせ、125℃の熱ロールに接触させることにより複合多孔質体を作製した。

#### 【0040】

【比較例2】上記実施例2で用いたポリオレフィン系多孔質膜と接着性多孔質膜形成材料を用い、ポリオレフィン系多孔質膜/接着性多孔質膜/ポリオレフィン系多孔質膜の順で重ね合わせ、125℃の熱ロールに接触させることにより複合多孔質体を作製した。

【0041】このようにして得られた各複合多孔質体を用い、針突き刺強度、総厚み、透気度、SD特性（SD開始温度）、耐熱性について、下記の方法に従って測定し評価した。これらの結果を下記の表1に併せて示す。

【0042】（針突き刺強度）カーテック社製のハンディー圧縮試験機KES-S-Gを用い、針は直径1.0mm、先端形状R0.5mm、ホルダー径11.3mm、押し込み速度2mm/秒にて測定し、膜が破れるまでの最大荷重を針貫通強度とした。

【0043】（透気度（ガーン秒数））安田精機製作所製のガーレー式デンスロークNo.323-Autoを用い、膜面積642mm<sup>2</sup>を空気10ccが透過する時間を測定し、この値を10倍して求めた。

【0044】（SD特性）図1に示すSD測定用セルを作製した。すなわち、直径20mmの白金電極1を対向させ、その間にセパレーターとして複合多孔質体2を配置した。そして、シリコンゴム製パッキング3を上記複合多孔質体2の両面周囲に配置するとともに、上記白金電極1面にポリプロピレン不織布5をそれぞれ配し、さらに側面から2枚のテフロン板（PTFE板）4で挟み込み、締め付け力8kgfで締め付けた。図1におい

9

て、6は白金線、7は熱電対である。一方、電解液として、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンの1:1混合溶液にLiBF<sub>4</sub>を1mol/lの濃度となるよう溶解したものを準備し、これを複合多孔質体2およびポリプロピレン不織布5に含浸した。なお、上記白金電極1はLCRメーター（図示せず）に接続しており、熱電対7にも接続してある。このSD測定用セルを200℃に設定した乾燥機中に投入し、5〜7℃/分の速度で昇温させ、各温度における抵抗値(Ω)を読み取り、これに電極面積3.14cm<sup>2</sup>を乗じた値(Ω・cm<sup>2</sup>)をその温度での膜の電気抵抗値とした。なお、この値はセパレーターである複合多孔質体2自身の抵抗の他に、電解液、電極界面等の抵抗をも含めた値である。もし \*

10

\*て、電気抵抗は、国産電気工業社製LCRメーターKC-532型を用い、1kHzの交流抵抗を測定した。この抵抗値が上昇し始める温度をSD開始温度、135℃における抵抗値をR135、抵抗値が10Ω・cm<sup>2</sup>以下に低下する温度を耐熱温度とした。

【0045】耐熱性 直径3cm、高さ2cmの円筒治具に積層体を固定し、それぞれ200℃、250℃、300℃に加熱されたホットプレートに10秒間接触させて、複合多孔質体が溶融するか否かを肉眼により観察した。

【0046】

【表1】

	実 施 例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
耐荷の融点の差(℃)*	31	5	61	137	31	31	31	31	31	5
通気度(sec/g)	820	680	810	590	570	800	810	660		
厚み(μm)	49	65	50	31	32	40	40	51		
針突き刺強度(kg)	660	1200	680	580	800	620	630	1100		
SD開始温度(℃)	125	133	125	125	165	125	125	125		
耐熱性	200℃ 変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し
	250℃ 変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し
	300℃ 変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し

\*: (ポリオレフィン系多孔質膜の融点) - (接着性多孔質膜の融点)  
なお、実施例4においては、熱可塑性エラストマーには融点の定義はないため、25℃(変温)とした。

【0047】上記表1の結果から、実施例品は、SD特性に関して問題はなく、針突き刺強度に関しても高い値を有するとともに、耐熱性テストでは200℃、250℃および300℃のいずれも変化が生じず、耐熱性に優れていることがわかる。これに対して、比較例1品は、針突き刺強度は実施例品と同等程度であるが、耐熱性テストにおいて裂けが生じたり、溶融してしまい耐熱性に関して劣っていることがわかる。また、比較例2品は、高い針突き刺強度を有しているが、耐熱性テストにおいて全ての測定温度で溶融してしまい耐熱性に関して非常に劣っていることがわかる。

【0048】

【発明の効果】以上のように、本発明の複合多孔質体は、フッ素樹脂系多孔質膜の少なくとも片面に、上記特定の接着性多孔質層(A)を介してポリオレフィン系多孔質膜が積層されたものである。このため、例えば、上記ポリオレフィン系多孔質膜を積層する際、積層時の熱融着によりポリオレフィン系多孔質膜の多孔質構造が破

壊されるとなく所望の特性を有した複合多孔質膜が得られるとともに、この複合多孔質膜を、例えば、電池用セパレーターとして使用した場合、当然、電池が外部短絡等により発熱した際、ポリオレフィン系多孔質膜において良好にSD機能が働き電流が遮断される。さらに温度が上昇して、上記ポリオレフィン系多孔質膜が溶融しても上記フッ素樹脂系多孔質膜により正負の両電極間での短絡が防止される。さらに、本発明の複合多孔質体は、上記構成を備えているため、電池組み立て時において、電極の凹凸等起因したセパレーターとしての複合多孔質体の裂け等も生じない、針突き刺強度を備えたものであり、かつ上記SD動作後の完全溶融の生じない優れた耐熱性を備えている。

【0049】そして、この複合多孔質膜をフッ素系界面活性剤で親水処理し、電池用セパレーターとして使用した場合、電解液との濡れ性が良好となり好ましいものである。

【0050】また、上記フッ素樹脂系多孔質膜を、ポリ

オレフィン系樹脂もしくはポリオレフィン系ワックスを用いて上記多孔質膜表面もしくは細孔壁面を被覆処理した場合、親水処理がなされるだけでなく、この処理済みのフッ素樹脂系多孔質膜とポリオレフィン系多孔質膜とを熱融着させることが可能であれば、フッ素樹脂系多孔質膜表面に被覆し付着した層が接合層となり、いわゆる、親水処理と接着性多孔質層の形成を同時に行うこと\*

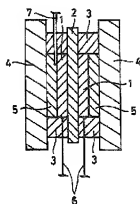
\*となり、製造工程の短縮化が図られる。

【0051】このように、本発明の複合多孔質体は、上記のような優れた特性を備えており、酸化銀電池、リチウムイオン二次電池等の電池用セパレーターとして非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】SD特性測定用セルを示す断面図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F1

H01M 2/16

H01M 2/16

L